

**SECONDARY BATTERY**

**Publication number:** JP10321226

**Publication date:** 1998-12-04

**Inventor:** YANASE SATOSHI; HASHIMOTO TOMOTAKA

**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND

**Classification:**

**- international:** C01B31/02; H01M4/02; H01M4/38; H01M4/58;  
H01M10/40; C01B31/00; H01M4/02; H01M4/38;  
H01M4/58; H01M10/36; (IPC1-7): H01M4/58;  
C01B31/02; H01M4/02; H01M4/38; H01M10/40

**- European:**

**Application number:** JP19970131389 19970521

**Priority number(s):** JP19970131389 19970521

**Report a data error here**

**Abstract of JP10321226**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a secondary battery with high capacity and high charge and discharge efficiency by covering a layer consisting of carbon by a method of subjecting the surface of a negative electrode active material consisting of a Li-storable alloy to CVD treatment or covering it with an organic matter followed by baking. **SOLUTION:** The surface of a negative electrode active material using a Li-storable alloy is covered with a layer consisting of carbon. To uniformly cover the layer consisting of carbon, CVD treatment is effectively used. The layer consisting of carbon is formed on the surface of the alloy particle by covering the alloy particle surface forming the base with an organic material followed by baking. The Li-storable alloy means a compound consisting of two or more metals, or a metal and a half metal. Of these Li-storable alloys showing high storability to Li, alloys including Al, Ge, Si, and Zn in the composition particularly have capacity and energy density higher than carbon negative electrode active materials, and are also excellent in cycle characteristic when they are repeatedly charged and discharged.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**Family list****1** family member for: **JP10321226**

Derived from 1 application

[Back to JP10321226](#)**1 SECONDARY BATTERY****Inventor:** YANASE SATOSHI; HASHIMOTO  
TOMOTAKA**Applicant:** ASAHI CHEMICAL IND**EC:****IPC:** C01B31/02; H01M4/02; H01M4/38 (+12)**Publication info:** JP10321226 A - 1998-12-04

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-321226

(43) 公開日 平成10年(1998)12月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02 1 0 1 A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D
4/38		4/38 Z
10/40		10/40 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-131389

(22) 出願日 平成9年(1997)5月21日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 柳瀬 聡

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 知孝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量、高充放電効率の二次電池を提供する。

【解決手段】 L i 吸蔵可能な合金を負極活物質とする二次電池において、負極活物質の表面を炭素からなる層で被覆することを特徴とする。

【効果】 高い容量を維持しながら充放電効率を向上することができ、高エネルギー密度の二次電池が実現できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Li吸蔵可能な合金を負極活物質とする二次電池において、負極活物質の表面が炭素からなる層で被覆されていることを特徴とする二次電池。

【請求項2】 負極活物質の表面に被覆された炭素からなる層が、CVD処理により形成されたことを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 負極活物質の表面に被覆された炭素からなる層が、基材の合金を有機物で被覆した後に焼成する事によって得られることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムを吸蔵、放出できる活物質を用いた正極、負極、およびリチウムイオン移動媒体を有する二次電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、有機電解液を用いた二次電池、特にリチウムを用いた二次電池は高いエネルギー密度を有することから注目を集めている。機器の小型化、軽量化が可能なことから、リチウムイオン二次電池は、最近カメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきた。現在、一般的に市販されているリチウムイオン二次電池は、正極活物質にコバルト酸リチウム等のリチウム複合酸化物、負極活物質にカーボンを用い、両極間をリチウムイオンが移動する事によって充放電を行う機構をとる。この時、活物質の単位容量あたり、また単位重量あたりのリチウム吸蔵、放出量が大い程、高容量、高エネルギー密度の電池を得ることができ有利となる。しかしながらカーボン系の負極活物質は吸蔵、放出できるリチウムイオンの量に限界があることが知られており、また活物質の比重が小さいために電池缶に投入できる活物質の量も制限を受ける。このことは、より高容量、高エネルギー密度の電池を得るための障害となっている。

【0003】このためカーボンに代わる負極活物質として金属または半金属あるいはそれらの合金を用いた二次電池が開示されている(例えば特開平5-159780号公報、特開平8-153517号公報、特開平8-153538号公報、第36回電池討論会要旨集147頁など)。これらの活物質は、カーボン系の活物質と比較して高い容量を示し、また単位体積あたりの重量が大いいため電池の高容量化には好適な素材である。これらの合金は、結晶中の隙間により多くのリチウムイオンを取り込むことができ、負極活物質として高い容量を示すものと考えられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの合金は高い容量を示すものの、充放電における充電容量と放電容量の比、すなわち充放電効率が低いという問

題を抱えている。とりわけ初回の充放電においては、充電量と放電量の差、すなわち充電ロスが数百mAh/gにもおよぶ。この事実は、電池を組み立てる際に負極と組み合わせる正極活物質量の増加につながり、負極活物質単独の容量は高くても、電池にした場合の電池缶の容量、エネルギー密度が思うように向上しないという好ましくない結果を招く。

【0005】本発明は上記の課題を解決し、高容量で充放電効率の高い負極活物質を用いた二次電池を提供するものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ね、次のような特徴を有した合金を負極活物質に用いることによってこの問題が解決されることを見出し本発明の完成に到った。すなわち本発明は

(1) Li吸蔵可能な合金を負極活物質とする二次電池において、負極活物質の表面が炭素からなる層で被覆されていることを特徴とする二次電池。

(2) 負極活物質の表面に被覆された炭素からなる層が、CVD処理により形成されたことを特徴とする

(1)の二次電池。

(3) 負極活物質の表面に被覆された炭素からなる層が、基材の合金を有機物で被覆した後に焼成する事によって得られることを特徴とする(1)の二次電池。である。

【0007】本発明の第1の特徴は、Li吸蔵可能な合金を負極活物質とする二次電池において、負極活物質の表面が炭素からなる層で被覆されていることである。本発明における合金とは2種以上の金属、あるいは金属と半金属からなる化合物を指す。これら合金のうち、Li吸蔵可能な合金は前述のようにリチウムに対して高い吸蔵能力を示すが、なかでもその組成中にAl、Ge、Si、Znを含む合金は、カーボン系の負極活物質よりも高容量、高エネルギー密度であり、また繰り返し充放電を行ったときのサイクル特性にも優れている。これらの合金の表面を炭素で被覆することにより充放電時における充電ロスを減らし、充放電効率を向上させることができる。この理由は定かでないが、一般に充放電時の充電ロスは、充電時に負極活物質と電解液の間で電気化学的な反応が生じ、その時に消費される還元電流が充電ロスに相当すると考えられる。この時、活物質である合金粒子の表面に炭素からなる層が形成されていると、活物質と電解液が直接接触するのが妨げられ、充電ロスの原因となる電気化学的反応が抑制されるものと推定される。以下に本発明における合金の一例を具体的に例示する。

【0008】Alを含有するものとしては、AlAs, Al<sub>2</sub>Au, AlAu<sub>2</sub>Mn, Al<sub>2</sub>Ca, Al<sub>2</sub>Ce, β-AlCo, γ'-AlCo<sub>3</sub>, AlCr<sub>2</sub>, θ-Al<sub>2</sub>Cu, AlCu<sub>2</sub>Mn, Al<sub>3</sub>Er, AlFe, AlFe

$3$ ,  $Al_3Ho$ ,  $Al_2La$ ,  $Al_3Mg_4$ ,  $Al_8Mg_5$ ,  $AlMo_3$ ,  $AlNb_3$ ,  $AlNd$ ,  $\beta-AlNi$ ,  $\gamma'-AlNi_3$ ,  $AlNi_2Ti$ ,  $Al_2Np$ ,  $Al_3Np$ ,  $AlP$ ,  $AlPd$ ,  $Al_2Pt$ ,  $Al_2Pu$ ,  $AlSb$ ,  $AlSc$ ,  $AlTh_2$ ,  $Al_2Th$ ,  $Al_2U$ ,  $Al_3U$ ,  $Al_2Y$ ,  $Al_3Yb$ ,  $AlZr_3$ ,  $Al_2Zr$ などが挙げられる。

【0009】Geを含有するものとしては、 $As_3Ge$ ,  $Li_5$ ,  $CoFeGe$ ,  $CoGeMn$ ,  $FeGe_2$ ,  $Fe_{1.7}Ge$ ,  $FeGeMn$ ,  $FeGeNi$ ,  $GeLi_5P_3$ ,  $GeMg_2$ ,  $GeMnNi$ ,  $GeMo_3$ ,  $\beta'-Ge_2Mo$ ,  $GeNb_3$ ,  $GeNi_{1.7}O$ ,  $GeNi_3$ ,  $Ge_3Pu$ ,  $Ge_3U$ ,  $GeV_3$ などが挙げられる。Siを含有するものとしては、 $As_3Li_5Si$ ,  $BeSiZr$ ,  $CoSi_2$ ,  $\beta-Cr_3Si$ ,  $Cu_3Mg_2Si$ ,  $Fe_3Si$ ,  $Li_5P_3Si$ ,  $Mg_2Si$ ,  $MoSi_2$ ,  $Nb_3Si$ ,  $NiSi_2$ ,  $\theta-Ni_2Si$ ,  $\beta-Ni_3Si$ ,  $ReSi_2$ ,  $\alpha-RuSi$ ,  $SiTa_2$ ,  $Si_2Th$ ,  $Si_2U$ ,  $\beta-Si_2U$ ,  $Si_3U$ ,  $SiV_3$ ,  $Si_2W$ ,  $SiZr_2$ などが挙げられる。

【0010】Znを含有するものとしては、 $AgAsZn$ ,  $\beta-AgZn$ ,  $AsLiZn$ ,  $AsNaZn$ ,  $\beta-AuZn$ ,  $CeZn$ ,  $\beta'-CuZn$ ,  $EuZn$ ,  $LaZn$ ,  $LiPZn$ ,  $MgNiZn$ ,  $MgZn_2$ ,  $PrZn$ ,  $Pt_3Zn$ ,  $PuZn_2$ ,  $Th_2Zn$ ,  $TiZn_2$ ,  $TiZn_3$ ,  $Zn_2Zr$ などが挙げられる。これらの合金は各純元素を所定量秤量し混合したあと、不活性ガス雰囲気下で熔融混合して得られる。以上のような方法で得られた金属間化合物を公知の方法で粉碎、分級して合金粒子とする。この時の粒径は特に限定されないが、大きすぎると負極として用いた時の出力特性に支障をきたし、小さすぎると製造工程上現実的ではなくなるため $1\sim50\mu m$ 、好ましくは $5\sim30\mu m$ に調整することが推奨される。

【0011】このようにして得られた合金粒子の表面に炭素を被覆する。しかしながら合金粒子の表面に炭素からなる層を均一に被覆するのは、工業レベルでの生産を考えた場合に容易ではない。この方法についても、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、CVD処理による方法が有効であることを見出した。すなわち、本発明のもう一つの特徴は、基材となる合金の表面に炭素からなる層を被覆する際にCVD処理を用いることにある。本発明におけるCVD処理とは、基材となる合金粒子に有機化合物蒸気を高温条件下で一定時間導入し処理する方法を指す。この方法によれば、ガス状となった有機化合物が合金粒子表面に均一に拡散していき、表面に付着しながら炭化反応を起こすため、合金表面に炭素からなる層を均一な厚みに形成させることができる。ここで用いられる有機化合物には、高温下で炭素を形成させ易く、比較的沸点の低いものが好ましく、メタン、エタン、プロパ

ン、ブタン、エチレン、プロピレン、ブテン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、シクロヘキサン、シクロペンタンなどの炭化水素類またはその誘導体、あるいはジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロメタン、トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類などが推奨される。なおここで形成される炭素の層は、本発明の効果を阻害しない程度、すなわち $10wt\%$ 以下の範囲で炭素以外の元素を含むことができる。また処理温度は、導入される有機化合物の蒸気化とその炭化反応を促進する温度範囲および基材となる合金の融点を考慮して決定されるが $400\sim2000^\circ C$ 、好ましくは $600\sim1000^\circ C$ が好適である。 $400^\circ C$ 以下の処理温度では合金表面での炭化反応が進みにくく、 $2000^\circ C$ 以上の温度では有機化合物蒸気が合金表面に到達する前に炭化してしまい、いずれの場合も均一な炭素層を形成しにくくなる。有機化合物蒸気を導入する方法については有機化合物を加温、蒸気化させた後、窒素や不活性ガスをキャリアーとして合金粒子を収納した容器に送り込む方法が簡便である。また被覆される炭素の厚みはCVD処理の時間を調整する事により調節する事ができる。本発明において被覆される炭素の厚みは、小さすぎると充放電効率向上の効果が十分でなく、また大きすぎると活物質以外の物質の重量を増加させることになり、電池缶のエネルギー密度の低下につながる。このため $5\sim500nm$ 、好ましくは $50\sim200nm$ の範囲が推奨される。なお厚みの確認は、電子顕微鏡による観察、あるいは被覆前後の活物質の重量増加と炭素比重から算出が可能である。

【0012】さらに本発明者らは基材となる合金表面に炭素からなる層を被覆する方法について、別の有効な方法を見出した。この方法は、基材となる合金粒子表面を有機物で被覆した後に焼成する事によって合金粒子の表面に炭素からなる層を形成させることを特徴とする。この方法は粘性の高い液状または固体状の有機化合物を適当な溶剤に溶解し溶液とし、この溶液に合金粒子を含浸させた後、過剰に付着した液を除去して、溶剤を蒸発させた後に焼成するものであり、CVD処理と同様の効果を示す。この時、粘性の高い液状または固体状の有機化合物としては石油ピッチ、タール、メソカーボンマイクロビーズ、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、トリフェニレン、クリセン、コロネン、ペンタセンなどの炭化水素化合物およびその誘導体、フルフリルアルコール樹脂、アクリロニトリル樹脂、スチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、フェノール樹脂などのポリマーまたはそのオリゴマーなどがあげられ、溶剤としてはアセトン、ベンゼン、キノリン等の比較的沸点が低く溶解力の高いものが適当である。また焼成温度としてはCVD処理と同様、炭化反応を促進する温度範囲として $400\sim2000^\circ C$ 、好ましくは $600\sim1000^\circ C$ が推奨される。 $400^\circ C$ 以下の処理温度では基材炭素表面での炭化反応が進

みにくく、2000℃以上の温度では炭化反応と同時に有機化合物の分解が促進され、いずれの場合も炭素からなる層を形成しにくくなる。以上のようにして得られた表面を炭素で被覆された合金粒子は、高い容量と高い充放電効率を示し、リチウムイオン二次電池の負極活物質として優れた特性を示す。

【0013】次に本発明における二次電池の電池構成について述べる。本発明の二次電池に用いる負極は、電極集電体上に電極合剤層が形成されたものをを用いる。このような電極は、本発明で得られる負極活物質と結着剤、必要に応じて導電フィラーを混合した電極合剤を溶剤に分散させることにより得られた電極合剤スラリーを電極集電体に塗工し、その後乾燥して得る。また必要に応じて、ローラープレスを行う。

【0014】本発明の負極に用いる集電体としては特に限定されないが、Cu、Ni、ステンレススチールなどの10-100μm程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる。結着剤としてはポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリエチレン、ニトリルゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ポリスチレン、スチレンブタジエンゴム、スチレンブタジエンラテックス、多硫化ゴム、ニトロセルロース、アクリロニトリルブタジエンゴム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンやフッ素ゴムなどが望ましいが、特に制限されない。

【0015】また、活物質の電気抵抗が高い時は、導電性を上げるために導電フィラーを添加する事がある。導電フィラーとしては、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素材料や、Cu、Fe、Tiなどの金属粉末を用いる。本発明の負極と組み合わされる正極の活物質としては、化学組成式 $Li_xMyNzO_2$  (Mはコバルト、ニッケル、マンガン及びその他の遷移金属から選ばれる少なくとも1種を表し、Nは非遷移金属の少なくとも一種を表わし、x、y、zは各々 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、 $0 \leq z < 0.10$ )で表わされるリチウム含有金属酸化物を用いることができる。これらは電位が高く、電池として高電圧が得られ、またサイクル性が良好である。上記のMとしてはCo、Ni、Mnの単独、及びCo/Ni、Mn/Cr、Mn/Feの複合が特に好ましい。上記のNとしては、非遷移金属であれば特に制限はないが、Al、In、Snが好ましい。また、 $Li(1+x)Mn(2-x)O_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ )で表わされる金属酸化物も用いる事ができる。TiS<sub>2</sub>、TiS<sub>3</sub>、MoS<sub>3</sub>、FeS<sub>2</sub>などの金属硫化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、MoO<sub>3</sub>などの金属酸化物などが挙げられる。正極の集電体としては、Al、Cu、Ni、ステンレススチールなどの10-100μm程度の厚みの金属製箔又は網などを用いる事ができるが、リチウム含有遷移金属酸化物のような4V級の電位を有する活物質を用いる場合には、Al製の金属製箔又は網を用いる事が好まし

い。

【0016】本発明に用いられるリチウムイオン媒体としては、例えばリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液や、リチウム塩を高分子マトリックスに分散させた固体、或いはリチウム塩を非プロトン性有機溶媒に溶解した溶液と高分子マトリックスの混合物などが用いられる。前記有機溶媒は、エチレンカーボネートと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの直鎖カーボネートが必須成分として含有している事が望ましい。その他エーテル類、ケトン類、ラクトン類、ニトリル類、アミン類、アミド類、スルホン系化合物、カーボネート類、エステル類などを含有していてもよい。これらの代表例としては、プロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチルー1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリルなどが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記リチウム塩としては、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li、LiI、LiP、LiCl、LiBr、(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLiなどがあげられる。また、前記高分子マトリックスとしては、例えばポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラールなどの脂肪族ポリエーテル、ポリエチレンスルフィド、ポリプロピレンスルフィドなどの脂肪族ポリチオエーテル、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンアジペート、ポリカプロラクトンなどの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイミン、ポリイミド、ポリフッ化ビニリデン、及びその前駆体などを用いることができる。

【0017】また、正極と負極の間に、短絡防止のためのセパレータを設ける事ができる。セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィンの単独の微多孔膜、或いはそれらを貼り合わせた膜や、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、セルロースなどの不織布も単独で、或いは上記微多孔膜と貼り合わせた膜を使用できる。

【0018】本発明の二次電池のその他構成要素として、端子、絶縁板、金属缶等の部品が用いられる事がある。また、本発明を電池缶として使用する場合には、材質としてステンレススチール、ニッケル鍍金スチール、鉄、アルミニウムなどを用いる。電池の構造としては、特に限定されないが、正極、負極とセパレータを単層又は復層としたペーパー型電池、積層型電池、又は正極、負極とセパレータをロール状に巻いた円筒状や、角形状電池などの形態が挙げられる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例により本発

明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

#### 【0020】

【実施例1～8】負極活物質として、 $\text{AlFe}_3$ 、 $\text{AlNi}_3$ 、 $\text{GeMg}_2$ 、 $\text{GeNi}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{NiSi}_2$ 、 $\text{SiV}_3$ 、 $\text{TiZn}_2$ を用いた例を示す。上記活物質の各純元素を量論比どおりに秤量し混合した粉末を、アルゴン雰囲気下にて電気炉で、表1に示す各温度で約2時間熱処理し、冷却、固化させて、板状の合金を得た。この板状物をハンマーで砕いた粗粉を、サンプルミルにて粉末状にし、これを400メッシュで篩って平均粒径約 $10\mu\text{m}$ の微粉末を得た。

【0021】得られた合金粉末50gをロータリーキルン式の焼成炉内に仕込み、炉内に保ちつつ一定速度で回転させながら窒素をキャリアガスとしてトルエン蒸気を炉内に供給した。700℃で2時間反応させた後、トルエンの供給を停止し、炉を冷却させてCVD処理された合金粉末を取り出し負極用の活物質とした。前記のように作製した表面に炭素が被覆された合金粒子42wt%、導電フィラーとして鱗片状黒鉛（ロンザ（株）社製KS6）4wt%、アセチレンブラック（電気化学工業（株）社製デンカブラック）2wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン溶液（呉羽化学工業（株）社製クレハKFポリマー#9130をN-メチル-2-ピロリドンに固形分率13wt%で溶解した液、以下PVdF溶液）を36wt%、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMP）を16wt%を各々添加したものをスリーワンモーターにて混合、攪拌して電極合剤スラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である $12\mu\text{m}$ 厚の銅箔上に塗工、乾燥した後、150℃にてローラープレスを行なって、負極集電体と負極合剤層からなる膜厚約 $30\mu\text{m}$ の負極を得た。

【0022】次に以下のようにして正極を作製した。平均粒径 $3\mu\text{m}$ の $\text{LiCoO}_2$ 100重量部に対し、導電剤としてグラファイト5重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを溶解したジメチルホルムアミド溶液（5wt%）100重量部を加え、混合、攪拌してスラリーを得た。そして、このスラリーを集電体である $15\mu\text{m}$ 厚のAl箔上に塗工、乾燥後、プレス成形する事で、集電体と正極合剤層からなる正極を作製した。

【0023】負極単独の性能をみるため、以下のように負極電位をコントロールして充放電評価を行った。上記

のように得た正極と負極について、各々 $2.00\text{cm}^2$ と $2.05\text{cm}^2$ に打ち抜き、集電体を溶接した各電極をポリエチレン製微多孔膜を介して向かい合うようにし、ガラス板及びクリップにて挟み込んだ。そして、正極及び負極の集電体を短絡しないようにガラス製試験セルの罎口クリップにはさんだ後、負極近傍にくるように参照極であるリチウム金属をセットした。一方、エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートを体積割合で1:2に混合した溶媒に1モル/リットルで電解質 $\text{LiPF}_6$ を溶解させた、モレキュラーシーブスで脱水して電解液を作製した。この電解液を十分水分を除去した前記ガラス製試験セルに極低湿度下で滴下した後、10時間放置し十分に含浸させた。

【0024】このようにして得た試験セルの充放電試験は、参照極からみた負極の電位をコントロールする事により行う。ここでいう充電とは負極がリチウムイオンを吸蔵する方向であり、逆に放電とはリチウムイオンを放出する方向である。なお、正極活物質は、負極のリチウムイオン吸蔵量をまかなえるだけ十分な量を塗布してある。充電は電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$  10mV、24時間定電圧充電を行い、放電は電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ の1.2V定電流カットオフ放電を行った。この結果及び使用した負極の合剤層体積から負極合剤層の単位体積当たりの充放電量、及び充放電効率（＝（放電量/充電量）×100）を求めた。結果を表1に示した。

#### 【0025】

【実施例9～16】実施例1～8と同様の合金粉末50gを、石油ピッチのアセトン溶液（重量濃度20%）に浸せきした後、過剰に付着した液を除去してからロータリーキルン式の焼成炉内に仕込み、窒素をパージガスとし、室温で60分、炉を一定速度で回転させたあと、炉内を600℃に昇温し一定速度で回転させながら焼成した。180分反応させた後、炉を冷却させて処理された合金粉末を取り出した。これを負極活物質として実施例1～8と同様に評価を行った。結果を表1に示した。

#### 【0026】

【比較例1～8】実施例1～8においてCVD処理を施さないままの合金粒子を負極活物質として用いる以外は、実施例1～8と同様の評価を行った。結果を表1に示した。

#### 【0027】

【表1】

	合金	合金作製方法	炭素被覆方法	充電容量 mAh/g	放電容量 mAh/g	充放電効率 %
実施例1	AlFe <sub>3</sub>	電気炉 (1600℃)	CVD	977	762	78
実施例2	AlNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	CVD	1000	750	75
実施例3	GeMg <sub>2</sub>	電気炉 (950℃)	CVD	1937	1685	87
実施例4	GeNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	CVD	1214	1020	84
実施例5	Mg <sub>2</sub> Si	電気炉 (950℃)	CVD	1336	1002	75
実施例6	NiSi <sub>2</sub>	電気炉 (1500℃)	CVD	1553	1382	89
実施例7	SiV <sub>3</sub>	電気炉 (1950℃)	CVD	1025	789	77
実施例8	TiZn <sub>2</sub>	電気炉 (800℃)	CVD	923	692	75
実施例9	AlFe <sub>3</sub>	電気炉 (1600℃)	有機物被覆後焼成	1030	752	73
実施例10	AlNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	有機物被覆後焼成	962	712	74
実施例11	GeMg <sub>2</sub>	電気炉 (950℃)	有機物被覆後焼成	1795	1580	88
実施例12	GeNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	有機物被覆後焼成	1193	1050	88
実施例13	Mg <sub>2</sub> Si	電気炉 (950℃)	有機物被覆後焼成	1418	1120	79
実施例14	NiSi <sub>2</sub>	電気炉 (1500℃)	有機物被覆後焼成	1461	1286	88
実施例15	SiV <sub>3</sub>	電気炉 (1950℃)	有機物被覆後焼成	951	751	79
実施例16	TiZn <sub>2</sub>	電気炉 (800℃)	有機物被覆後焼成	899	701	78
比較例1	AlFe <sub>3</sub>	電気炉 (1600℃)	-	1267	760	60
比較例2	AlNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	-	1339	723	54
比較例3	GeMg <sub>2</sub>	電気炉 (950℃)	-	2000	1400	70
比較例4	GeNi <sub>3</sub>	電気炉 (1500℃)	-	1577	1120	71
比較例5	Mg <sub>2</sub> Si	電気炉 (950℃)	-	1610	1111	69
比較例6	NiSi <sub>2</sub>	電気炉 (1500℃)	-	1669	1185	71
比較例7	SiV <sub>3</sub>	電気炉 (1950℃)	-	1291	723	56
比較例8	TiZn <sub>2</sub>	電気炉 (800℃)	-	1471	721	49

【0028】

【発明の効果】以上のようにLi吸蔵可能な合金に、本発明による処理を施した負極活物質を用いた二次電池

は、高い容量を維持しながら充放電効率を向上することができ、高エネルギー密度の二次電池が得られる。